

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Toshiro HIRAOKA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: METHOD OF MANUFACTURING COMPOSITE MEMBER, PHOTSENSITIVE COMPOSITION,
POROUS BASE MATERIAL, INSULATING BODY AND COMPOSITE MEMBERJ1040 U.S. PTO
10/091481
03/07/02

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231FF 3
D.G.
7-31-02

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

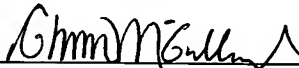
In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2001-092715	March 28, 2001
JAPAN	2001-093668	March 28, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1040 U.S. PTO
10/091481
03/07/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-092715

出 願 人

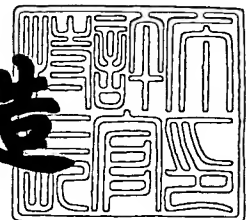
Applicant(s):

株式会社東芝

2001年 9月 5日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3082036

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000100983

【提出日】 平成13年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01B 1/22

【発明の名称】 複合部材の製造方法、感光性組成物および多孔質基材

【請求項の数】 8

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研
 究開発センター内

 【氏名】 平岡 俊郎

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研
 究開発センター内

 【氏名】 堀田 康之

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研
 究開発センター内

 【氏名】 浅川 鋼児

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研
 究開発センター内

 【氏名】 真竹 茂

【特許出願人】

 【識別番号】 000003078

 【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

 【識別番号】 100058479

 【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100070437

【弁理士】

【氏名又は名称】 河井 将次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合部材の製造方法、感光性組成物および多孔質基材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) エネルギー線照射によりイオン交換性基を生成あるいは消失する感光性化合物と、架橋性基を有する架橋性化合物とを含有する感光層を絶縁体に形成する工程、

(2) 前記感光層をパターン露光し、露光部にイオン交換性基を生成あるいは消失させて、イオン交換性基のパターンを形成する工程、

(3) 少なくとも露光部の感光層の架橋性化合物を架橋する工程、

(4) 前記パターン露光により形成したイオン交換性基のパターンに金属イオンまたは金属コロイドを吸着せしめる工程、および

(5) 前記金属イオンまたは金属コロイドを吸着せしめたイオン交換性基のパターンに無電解めっきを施して導電パターンを形成する工程を具備することを特徴とする複合部材の製造方法。

【請求項 2】 (1) エネルギー線照射によりイオン交換性基を生成あるいは消失する感光性基と架橋性基とを有する感光性ポリマーからなる感光性化合物を含有する感光層を絶縁体に形成する工程、

(2) 前記感光層をパターン露光し、露光部にイオン交換性基を生成あるいは消失させて、イオン交換性基のパターンを形成する工程、

(3) 少なくとも露光部の感光層の架橋性基を架橋する工程、

(4) 前記パターン露光により形成したイオン交換性基のパターンに金属イオンまたは金属コロイドを吸着せしめる工程、および

(5) 前記金属イオンまたは金属コロイドを吸着せしめたイオン交換性基のパターンに無電解めっきを施して導電パターンを形成する工程を具備する特徴とする複合部材の製造方法。

【請求項 3】 前記架橋性基がラジカル重合性を有し、前記感光層は、ラジカル発生剤をさらに含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の複合部材の製造方法。

【請求項 4】 前記感光性化合物および前記ラジカル発生剤の少なくとも 1

種が過酸化エステル類であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の複合部材の製造方法。

【請求項 5】 エネルギー線照射によってイオン交換性基を生成する感光性基とラジカル重合性基とを有するポリマー、およびラジカル発生剤を含有することを特徴とする感光性組成物。

【請求項 6】 前記ラジカル重合性基は、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、およびマレイミジル基からなる群から選択される少なくとも 1 種類の基であることを特徴とする請求項 5 に記載の感光性組成物。

【請求項 7】 空孔を有する多孔質体と、前記空孔の表面に形成された感光層とを有し、

前記感光層は、エネルギー線照射によりイオン交換性基を生成または消失する感光性化合物と架橋性化合物とを含む組成物、あるいはエネルギー線照射によりイオン交換性基を生成または消失する感光性基と架橋性基とを有する感光性ポリマーを含有することを特徴とする多孔質基材。

【請求項 8】 前記感光層は、エネルギー線照射によってイオン交換性基を生成する感光性基とラジカル重合性基とを有するポリマー、およびラジカル発生剤を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の多孔質基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複合部材の製造方法に係り、特にフレキシブル基板、多層配線基板、インターポーザー、三次元配線などの微細な配線パターンや、アンテナ、コイル、センサー、マイクロマシンなどの微細な配線パターンを有する複合部材の製造方法に関する。また本発明は、こうした製造方法に好適に用いることができる感光性組成物および多孔質基材に関する。

【0002】

【従来の技術】

携帯電話やウェアラブルコンピュータなどの電子機器の小型化には、微細な配線パターンを低コストで作製できる方法が必須である。低コストな配線パターン

の作製方法は、DNAチップや各種センサーなどの製造にも欠かせない。また、各種アンテナやコイルの作製には、立体的な部材の上に配線を三次元的に作製する必要がある。このような三次元配線の作製技術は、電子機器の筐体上に配線する場合や、マイクロマシンやオプトエレクトロニクスデバイスの配線にも重要である。

【 0 0 0 3 】

配線パターンは、一般的には基材上にCu層を形成し、レジストパターンをマスクにしてこのCu層をエッチングすることによって作製される。しかしながら、この手法は煩雑なうえ、微細化、三次元配線化が難しい。低コストでしかも三次元配線も可能な配線パターンの作製方法としては、露光部あるいは未露光部のみを選択的に無電解めっきする方法が提案されている。この方法においては、基材上に形成された感光層を露光してイオン交換性基のパターンを形成し、イオン交換性基に金属イオンや金属コロイドなどを吸着させる。吸着させた金属イオンや金属コロイドをめっきの触媒核として、無電解めっきして配線パターンを形成する。

【 0 0 0 4 】

この手法は、レジストパターンの形成やエッチングが不要であり、プロセスが非常にシンプルなため、製造コストを削減することが可能である。しかも、配線パターンの微細化、三次元化を容易に行なうことができる。しかしながら、この方法にも大きな問題がある。良好なめっきを行なうためには、触媒核の吸着量を増やさなければならない。触媒核の吸着量を増やすためにイオン交換性基の量を増加させることによって、感光層がめっき液に溶解して剥離しやすくなる。例えば、特開平7-207450号公報や、特開平11-246977号公報に記載されているように、基材表面を改質してイオン交換性基を直接導入したり、特開平6-202343号公報に記載されているように、基材表面と化学結合したイオン交換性基の単分子層を感光層として用いることによって、感光層の剥離を避けることができる。しかしながら、イオン交換性基の量が少ないために、触媒核の吸着量が充分でなく良好なめっきができない。このように、従来の方法においては、触媒核の吸着量向上と、感光層のめっき液に対する耐性向上とを両立させ

ることができなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、選択的な無電解めっきは低コストなうえ、三次元的な配線パターンの作製が可能であるが、触媒核の吸着量を増やすためにイオン交換性基の量を増やすと、めっき液に感光層が溶解して剥離してしまうという問題点があった。

【0006】

そこで本発明は、絶縁体の基材に配線パターンが形成された複合部材の製造方法であって、感光層がめっき液に溶解して剥離することなく、微細な三次元配線パターンを低コストで形成可能な複合部材の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

また本発明は、上述した方法に好適に用いられる感光性組成物および多孔質基材を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明は、（１）エネルギー線照射によりイオン交換性基を生成あるいは消失する感光性化合物と、架橋性基を有する架橋性化合物とを含有する感光層を絶縁体に形成する工程、

（２）前記感光層をパターン露光し、露光部にイオン交換性基を生成あるいは消失させて、イオン交換性基のパターンを形成する工程、

（３）少なくとも露光部の感光層の架橋性化合物を架橋する工程、

（４）前記パターン露光により形成したイオン交換性基のパターンに金属イオンまたは金属コロイドを吸着せしめる工程、および

（５）前記金属イオンまたは金属コロイドを吸着せしめたイオン交換性基のパターンに無電解めっきを施して導電パターンを形成する工程を具備することを特徴とする複合部材の製造方法を提供する。

【0009】

また本発明は、(1) エネルギー線照射によりイオン交換性基を生成あるいは消失する感光性基と架橋性基とを有する感光性ポリマーからなる感光性化合物を含有する感光層を絶縁体に形成する工程、

(2) 前記感光層をパターン露光し、露光部にイオン交換性基を生成あるいは消失させて、イオン交換性基のパターンを形成する工程、

(3) 少なくとも露光部の感光層の架橋性基を架橋する工程、

(4) 前記パターン露光により形成したイオン交換性基のパターンに金属イオンまたは金属コロイドを吸着せしめる工程、および

(5) 前記金属イオンまたは金属コロイドを吸着せしめたイオン交換性基のパターンに無電解めっきを施して導電パターンを形成する工程を具備する特徴とする複合部材の製造方法を提供する。

【0010】

さらに本発明は、エネルギー線照射によってイオン交換性基を生成する感光性基とラジカル重合性基とを有するポリマー、およびラジカル発生剤を含有することを特徴とする感光性組成物を提供する。

【0011】

またさらに本発明は、空孔を有する多孔質体と、前記空孔の表面に形成された感光層とを有し、

前記感光層は、エネルギー線照射によりイオン交換性基を生成または消失する感光性化合物と架橋性化合物とを含む組成物、あるいはエネルギー線照射によりイオン交換性基を生成または消失する感光性基と架橋性基とを有する感光性ポリマーを含有することを特徴とする多孔質基材を提供する。

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】

本発明においては、少なくとも工程(1)～工程(5)を行なうことによって、微細なパターンを有する導電部を絶縁体に形成する。ここでは、エネルギー線照射によりイオン交換性基を生成する化合物を含む感光性組成物を用いた場合を示す。以下に各工程について述べる。

【 0 0 1 4 】

工程（１）：まず、エネルギー線の照射によりイオン交換性基を生成する化合物を含有する感光層を、絶縁性の基材表面に形成する。この場合に形成される感光層は、感光性組成物層である。基材の形状は特に限定されず、板状、線状、筒状、球状など、種々の形状の基材を用いることができる。多孔質の基材を用いる場合には、多孔質体内部にも導電パターンを形成することができる。

【 0 0 1 5 】

工程（２）：次に、基材に形成された感光性組成物層に対してパターン露光を施して、感光性組成物層の露光部にイオン交換性基を生成させる。基材が多孔質体である場合には、基材の内部も露光することができる。パターン露光は、露光マスクを介して、あるいはレーザー光線を走査することによって行なうことができる。光源からの光を、微小なミラーを多数配列したミラーアレイで変調するなどしてもよい。多孔質基材を用いる場合、多孔質体内部にも透過して露光することによって、多孔質体内部に導電パターンを形成することができる。

【 0 0 1 6 】

工程（３）：その後、感光性組成物層に含有される架橋性化合物を架橋させる。架橋は、露光前あるいは露光と同時に行なうことができる。こうして架橋性化合物が架橋することによって、感光層のめっき液に対する耐性が向上する。

【 0 0 1 7 】

工程（４）：露光部に生じたイオン交換性基に、金属イオンまたは金属を結合させる。金属イオンはイオン交換性基と塩を形成し、イオン交換性基の対イオンとして吸着される。金属イオンは通常帯電しているため、電離したイオン交換性基に静電的に吸着される。これら金属イオンや金属コロイドは、無電解めっきの触媒核として作用する。金属イオンを吸着させた場合には、必要に応じて還元処理して金属イオンを金属化してもよく、それによって無電解めっきの触媒能を向上させることができる。

【 0 0 1 8 】

工程（５）：露光部のイオン交換性基に吸着させた金属イオン、金属コロイドを触媒核として無電解めっきを施して、導電パターンを形成する。

【 0 0 1 9 】

なお、露光によりイオン交換性基を消失する化合物を含む感光性組成物を用いた場合には、第2工程でのパターン露光において露光部のイオン交換性基が消失し、未露光部に選択的にイオン交換性基が残留して、ネガ型のパターンが形成される。

【 0 0 2 0 】

また、パターン露光により露光部に生じたイオン交換性基を、選択的にフッ素化合物などと反応させてイオン交換能を消失させることもできる。しかる後に、全面露光あるいは加熱などを施すことによって、先のパターン露光時の未露光部にイオン交換性基を生じさせる。こうして形成されたイオン交換性基に、金属イオンや金属コロイドを吸着させてめっきすることもできる。しかしながらこの手法を採用すると、露光操作が2回必要であったり、加熱操作が必要となってしまう。このように工程が複雑となる上、作製した複合部材の寸法安定性などが低下するという欠点がある。またフッ素化合物などと反応させた表面は撥水性となる。撥水性の表面はめっき液をはじいてしまうため、めっき不良を起こしやすい。特に基材が多孔質の場合、めっき液が多孔質内部に浸透しにくくなってしまう。

【 0 0 2 1 】

本発明の複合部材の製造方法に係る工程(1)ないし(5)においては、レジストの塗布、エッチングおよびレジストの剥離などの煩雑な工程は必要とされない。したがって、フォトリソグラフィーや機械的手法を用いて貫通孔を形成する従来の配線基板の製造方法に比べて、工程が簡略化される。また、絶縁体として多孔質体を用いた場合には、基材内部にも導電パターンを形成することができるため、マイクロビアを有する多層配線基板などを、容易に作製することが可能となる。

【 0 0 2 2 】

さらに本発明の製造方法は、ロール to ロールで連続的に各工程を行なうこともできるため、製造時のスループットを高くすることができる。

【 0 0 2 3 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【 0 0 2 4 】

本発明において、配線やビアなどの導電部が形成される絶縁体としては、いかなる絶縁体材料からなるものであってもよいが、具体的にはポリマーやセラミックスなどが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

ポリマーとしては、例えばエポキシ樹脂や、ビスマレイミドトリアジン樹脂、PEEK樹脂、ブタジエン樹脂等プリント配線基板の絶縁体として従来からよく用いられる樹脂や、その他ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリビニルエチレンなどのポリジエン類、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリスチレン誘導体、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリルなどのポリアクリロニトリル誘導体、ポリオキシメチレンなどのポリアセタール類、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどや芳香族ポリエステル類を含むポリエステル類、ポリアリレート類、パラ系やメタ系のアラミド樹脂などの芳香族ポリアミドやナイロンなどのポリアミド類、ポリイミド類、ポリp-フェニレンエーテルなどの芳香族ポリエーテル類、ポリエーテルスルホン類、ポリスルホン類、ポリスルフィド類、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系ポリマー、ポリベンゾオキサゾール類、ポリベンゾチアゾール類、ポリベンゾイミダゾール類、ポリパラフェニレンなどのポリフェニレン類、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリシロキサン誘導体、ノボラック樹脂類、メラミン樹脂類、ウレタン樹脂類、ポリカルボジイミド樹脂類などが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

また、セラミックスとしては、シリカ、アルミナ、チタニア、チタン酸カリウムなどの金属酸化物、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウムなどが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

特に、本発明において三次元的に導電部を形成する場合、すなわち例えばシー

ト状の絶縁体に、平面方向のみならず厚み方向にも導電部を形成する場合には、絶縁体材料からなる多孔質体を用いることによって、精度のよい導電部を容易に形成することができる。このような三次元的な導電部は、三次元配線や多層配線あるいは多層配線における層間接続用のビアなどとして用いることができる。

【 0 0 2 8 】

本発明の複合部材の製造方法において形成される感光層は、エネルギー線照射によりイオン交換性基を生成あるいは消失する感光性基あるいは感光性化合物を含有する。感光性化合物は、架橋性化合物と組み合わせて感光性組成物として用いることができる。あるいは、感光性化合物をポリマーとして、そのポリマー鎖に架橋性基が導入されていてもよい。このようなポリマーは、必ずしも他の成分を配合して組成物とすることなく用いることもできる。以下、こうしたポリマーを含有する場合については感光性材料と称する。

【 0 0 2 9 】

エネルギー線照射によりイオン交換性基を生成あるいは消失する感光性基あるいは感光性化合物は、照射されたエネルギー線を吸収することによって単独で化学反応してイオン交換性基を発生する基または化合物とすることができる。あるいは、露光による化学反応をきっかけにする多段階反応によりイオン交換性基を生じるものであってもよい。こうした化合物は、まず、照射により化学反応を生じて何らかのイオン交換性基の前駆体を生じ、この前駆体がさらに周囲に存在する物質と化学反応を生じることによりイオン交換性基を生成する。さらには、エネルギー線照射によって光酸発生剤から発生した酸などと作用してイオン交換性基を生成するものであってもよい。

【 0 0 3 0 】

エネルギー線を吸収して単独でイオン交換性基を生成する感光性基あるいは感光性化合物としては、例えば、カルボン酸、スルホン酸あるいはシラノールの *o*-ニトロベンジルエステル誘導体、*p*-ニトロベンジルエステルスルフォネート誘導体およびナフチルあるいはフタルイミドトリフルオロスルフォネート誘導体等が挙げられる。さらには、カルボン酸の *tert*-ブチルエステルの過酸化物のような過酸化エステル類を用いることもできる。過酸化エステル類にエネルギー

一線を照射した場合には、イオン交換性基のカルボキシル基が生成される。過酸化エステル類は、エネルギー線照射によってイオン交換性基と同時にラジカルを発生する。後述するようにこのラジカルは、架橋性基を架橋する作用も有するため大変有用である。

【0031】

エネルギー線照射による化学反応をきっかけとする多段階反応によりイオン交換性基を生じるものとしては、例えばキノンジアジド類が挙げられる。キノンジアジド類は、エネルギー線照射によりケテン中間体を生じ、このケテン中間体が続く水と反応することによってインデンカルボン酸類へと変化する。こうした段階を経て、カルボキシル基が生成される。具体的には、ベンゾキノンジアジド、ナフトキノンジアジド、およびアントラキノンジアジドなどの α -キノンジアジド誘導体が挙げられる。

【0032】

エネルギー線照射によって光酸発生剤から発生した酸などと作用してイオン交換性基を生成するものとしては、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、シラノール基などのイオン交換性基に保護基を導入した基を有する化合物が挙げられる。この化合物を用いる場合は、エネルギー線照射により酸を発生する光酸発生剤を添加する。エネルギー線を照射することによって、光酸発生剤から酸が発生し、その発生した酸で保護基が分解されてイオン交換性基が生成する。カルボキシル基の保護基としては、例えばtert-ブチル基、tert-ブトキシカルボニル基や、テトラヒドロピラニル基などのアセタール基などが挙げられる。また、フェノール性水酸基、シラノール基などの保護基としてはtert-ブトキシカルボニル基などが挙げられ、tert-ブトキシカルボニルオキシ基として用いられる。

【0033】

こうした保護基の脱保護のために好適な光酸発生剤としては、 CF_3SO_3^- 、 $p\text{-CH}_3\text{PhSO}_3^-$ 、 $p\text{-NO}_2\text{PhSO}_3^-$ 等を対アニオンとするオニウム塩、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩等の塩、トリアジン類、有機ハロゲン化合物、2-ニトロベンジルスルホン酸エステル類、イミノスルホネー

ト類、N-スルホニロキシイミド類、芳香族スルホン類、キノンジアジドスルホン酸エステル類などを用いることができる。

【0034】

具体的には、光酸発生剤としては例えば、トリフェニルスルフォニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、2、3、4、4-テトラヒドロキシベンゾフェノン-4-ナフトキノンジアジドスルフォネート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシフェニルジアゾニウムスルフェート、ジフェニルスルフォニルメタン、ジフェニルスルフォニルジアゾメタン、ジフェニルジスルホン、 α -メチルベンゾイントシレート、ピロガロールトリメシレート、ベンゾイントシレート、ナフタルイミジルトリフルオロメタンスルホネート、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(4-ジエチルアミノエチル)アミノ]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン・ジメチル硫酸塩、2-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ジメトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、および2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどが挙げられる。

【0035】

これらのなかでも、ヨードニウム塩やトリアジン類のように酸とラジカルとを発生するものが好ましい。こうした化合物からなる光酸発生剤は、架橋性化合物や架橋性基としてラジカル反応によって架橋するものを用いると、酸によるイオン交換性基の発生とラジカルによる架橋とを同時に行なうことが可能である。このため、効率よく高感度化を図ることができる。

【0036】

シラノール基やフェノール性水酸基が発生する系において、アルミニウムやジ

ルコニウムなどのアセチルアセトナート誘導体との錯体を添加した場合には、発生したシラノール基やフェノール性水酸基と錯体とが作用して比較的強い酸が発生する。この酸は、さらにシラノール基やフェノール性水酸基を発生させ、あるいは、エポキシ基などの架橋性基を架橋させる。

【0037】

エネルギー線照射によりイオン交換性基を消失する感光性化合物とは、照射前にはイオン交換性基を有し、このイオン交換性基がエネルギー線照射によって脱離する、あるいは疎水性基に変化する化合物である。具体的には、脱炭酸反応を起こして分解し得るカルボキシル基含有化合物が挙げられる。カルボキシル基含有化合物としては、塩基性化合物により脱炭酸反応が進行しやすい化合物が好ましい。そのような化合物としては、カルボキシル基の α 位または β 位に電子吸引性基または不飽和結合を有するものが挙げられる。ここで、電子吸引性基は、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アリール基、カルボニル基、またはハロゲンであるものが好ましい。

【0038】

このようなカルボキシル基含有化合物の具体例としては、 α -シアノカルボン酸誘導体、 α -ニトロカルボン酸誘導体、 α -フェニルカルボン酸誘導体、および β 、 γ -オレフィンカルボン酸誘導体、インデンカルボン酸誘導体などが挙げられる。塩基性化合物として光塩基発生剤を用いた場合には、エネルギー線照射によって塩基が発生し、発生した塩基の作用によってカルボキシル基が脱炭酸して消失する。

【0039】

光塩基発生剤としては、例えばコバルトアミン錯体、ケトンオキシムエステル類、 o -ニトロベンジルカルバメート類などのカルバメート類、およびホルムアミド類などが挙げられる。具体的には、例えばみどり化学製NBC-101 (CAS. No. [119137-03-0]) などのカルバメート類を用いることができる。さらには、みどり化学製TPS-OH (CAS. No. [58621-56-0]) などのトリアリールスルホニウム塩類を用いることもできる。

【0040】

光塩基発生剤の代わりに、光酸発生剤と塩基性化合物とを組み合わせる用いることもできる。この場合には、エネルギー線を照射した部位においては、光酸発生剤から酸が発生して塩基性化合物が中和される。一方、未照射部位においては、塩基性化合物がカルボキシル基含有化合物に作用して脱炭酸反応が進行してカルボキシル基が消失する。これによって、照射部位にのみ選択的にカルボキシル基を配置することが可能となる。

【0041】

添加する塩基性化合物としては、光酸発生剤から放出される酸によって中和され、カルボキシル基含有化合物の脱炭酸反応の触媒として作用するものであれば任意のものをを用いることができる。この塩基性化合物は、有機化合物および無機化合物いずれでも構わないが、好ましいのは含窒素化合物である。具体的には、アンモニア、1級アミン類、2級アミン類、および3級アミン類等が挙げられる。これら光塩基発生剤や塩基性化合物の含有量は、感光性組成物中0.1～30重量%、好ましくは0.5～15重量%である。0.1重量%未満の場合には、脱炭酸反応が充分に進まなくなり、30重量%を超えると、未露光部に残存するカルボキシル基含有化合物の劣化を促すおそれがある。

【0042】

また、光酸発生剤と塩基性化合物とを組み合わせる場合には、当然のことながら、光酸発生剤から発生し得る酸の量は、塩基性化合物の塩基の量よりも多く、具体的には1当量以上、さらには1.2当量以上であることが好ましい。ここで当量とは、以下の式で表わされる量である。

【0043】

当量＝

$$(\text{光酸発生剤のモル数} \times 1 \text{ 分子の光酸発生剤から発生する酸の数} \times \text{発生する酸の価数}) \div (\text{塩基性化合物のモル数} \times \text{塩基性化合物の価数})$$

なお、後工程で金属イオンや金属コロイドを吸着させる際や無電解めっきの際に、感光層はアルカリまたは酸性の水溶液中に曝される。イオン交換反応によりイオン化した感光層は水溶液に溶解しやすいため、基材としての絶縁体から剥離しやすくなる。そこで、基材からの剥離を防ぐためにイオン交換性基を生成ある

いは消失する基がポリマーなどの高分子化合物等に担持、あるいは結合されているものが好ましく、イオン交換性基を生じる基が高分子化合物に共有結合によって化学的に結合しているのが最も好ましい。

【0044】

ポリマーや高分子化合物としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、キシレノールノボラック樹脂、ビニルフェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂等のフェノール系樹脂やポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアクリル酸エステル誘導体、およびポリシロキサン誘導体等が挙げられる。

【0045】

イオン交換性基のポリマー中における導入量が少なすぎる場合には、金属イオンや金属コロイドを十分に吸着させることが困難となる。一方、導入率が多すぎる場合には、めっき液などへ溶解や膨潤しやすくなるうえ、作製した複合部材が吸湿しやすくなり、絶縁不良などの不具合を起こしやすくなる。これらを考慮すると、イオン交換性基を生成あるいは消失する基のポリマー中における導入量は、5～300%の範囲内であることが好ましく、30～70%の範囲内とすることがより好ましい。ここでの導入率とは以下の式で表される。

【0046】

導入率 (%) =

(イオン交換性基を生成あるいは消失する基の数) ÷ (ポリマーのモノマー単位の数) × 100

イオン交換性基としては、陽イオン交換性基であるものが、金属イオンとのイオン交換を行ないやすいため好ましい。こうした陽イオン交換性基としては、例えばカルボキシル基およびその塩である-COOX基、スルホキシル基およびその塩である-SO₃X基、リン酸基およびその塩である-PO₃X₂基、シラノール基およびその塩である-SiOX基、フェノール性水酸基およびその塩である-φ-OX (Xは水素原子、アルカリ金属やアルカリ土類金属および周期率表I, II族に属する典型金属、およびアンモニウム基から選択される。φは2価の芳香環) などが好ましい。

【0047】

また、前述の陽イオン交換性基のうちでも、水中でのイオン解離定数から求めた pK_a 値が 7.2 以下を呈するものがより好ましい。 pK_a 値が 7.2 を越えたものであると、引き続いて行なわれる金属イオンあるいは金属コロイドを吸着させる工程（工程（4））において、単位面積当たりの吸着量が少ない。したがって、無電解めっきが充分に行なわれないおそれがある。陽イオン交換性基としては、十分な吸着量が得られる $-COOX$ 基が最も好ましい。なお、 $-SO_3X$ 基は吸着量は十分なものの、複合部材の製造後に強酸を発生して導電パターンを腐食するおそれがある。

【0048】

本発明の感光性組成物において、感光性化合物の含有量は、5重量%～95重量%の範囲内であることが好ましく、20重量%～80重量%の範囲内であることがより好ましい。感光性化合物の含有量が少なすぎる場合には、イオン交換性基の量が充分でなく良好なめっきを行なうことが困難となる。一方、多すぎる場合には、めっき液などに溶解したり膨潤したりしやすく、また作製した複合部材が吸湿して絶縁破壊など起こしやすくなる。

【0049】

上述したような感光性化合物に加えて、本発明の感光性組成物には、架橋性化合物あるいは架橋性基が必須成分として含有される。

【0050】

架橋性化合物あるいは架橋性基としては、エネルギー線照射あるいは加熱などによって三次元架橋して重合するものが用いられる。架橋性化合物や架橋性基が架橋して重合することによって、感光性組成物層のめっき液などに対する耐性が向上する。このため、感光性組成物層中のイオン交換性基の含有量を増大させることが可能となり、良好なめっきを行なうことができる。架橋性化合物や架橋性基としては、架橋性化合物や架橋性基同士が自己重合して架橋しても良いし、感光性組成物層中の他の物質と結合形成して架橋してもよい。

【0051】

自己重合できる架橋性基の具体例としては、例えばビニル基やアクリロイル基

、メタクリロイル基、グリシジル基のようなエポキシ基、ビニルエーテル基、クロロメチルフェニル基、アルコキシシリル基、ベンゾシクロブテン基、マレイミジル基およびこれらの誘導体基などが挙げられる。架橋性化合物の具体例としては、上述したような架橋性基がポリマーの主鎖、側鎖あるいは末端に導入されたものが用いられる。これらの架橋性基が導入されている化合物であれば、ポリマーである必要はないが、架橋前から分子量の大きなポリマーの方が架橋によって高分子量になりやすく、溶剤耐性の向上に有効である。

【 0 0 5 2 】

ポリマーの分子量は特に限定されないが、重量平均分子量が500～500万であることが好ましく、1500～5万であることがより望ましい。ポリマーの分子量が小さすぎる場合には成膜性が悪く、めっき液などに対する耐溶剤性も低下するおそれがある。一方、分子量が過剰に大きい場合には、塗布用の溶媒への溶解性が低下するうえ、塗布性も悪くなってしまう。

【 0 0 5 3 】

感光性組成物層中の他の物質と結合形成して架橋させる場合の架橋性基としては、水酸基、およびアミノ基などが挙げられる。また、架橋性化合物の具体例としては、ポリマーの主鎖、側鎖あるいは末端に、これらの架橋性基が導入されたものが用いられる。この際、これら水酸基やアミノ基と結合して架橋結合を形成するために、水酸基やアミノ基と結合可能な基を、1分子中に複数有する架橋助剤が用いられる。架橋助剤としては、例えば、アルコキシシラン類、アルミニウムアルコキサイド類、カルボン酸無水物、ビスマレイミド誘導体、イソシアネート化合物、多価メチロール化合物、およびエポキシ化合物などが用いられる。

【 0 0 5 4 】

架橋性基としては、エネルギー線照射によって二量化するような以下の基を用いることもできる。このような基は、照射部のみを選択的に架橋することができる点で有利であるが、エネルギー線の一部を吸収してしまう。例えば、シンナモイル基、シンナミリデン基、カルコン残基、イソクマリン残基、2, 5-ジメトキシスチルベン残基、スチリルピリジニウム残基、チミン残基、 α -フェニルマレイミジル基、アントラセン残基、および2-ピロン残基である。

【0055】

架橋性基が導入されるポリマーとしては、例えば、フェノールノボラック樹脂、キシレノールノボラック樹脂、ビニルフェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂等のフェノール系樹脂やポリアミド誘導体、ポリイミド誘導体、ポリエステル誘導体、ポリエーテル誘導体、ポリアクリル酸エステル誘導体、およびポリシロキサン誘導体等が挙げられる。ポリマー中の架橋性基の導入量が少なすぎる場合には、十分に架橋せず、めっき液などへ溶解や膨潤しやすくなる。一方、多すぎると架橋した際に、感光性組成物層が硬化収縮して、基材が変形したり、基材から感光性組成物層が剥離するおそれがある。ポリマー中における架橋性基の導入量は、好ましくは1～300%の範囲内であり、より望ましくは20～200%の範囲内である。ここでの導入率とは以下の式で表わされる。

【0056】

$$\text{導入率(\%)} = (\text{架橋性基の数}) \div (\text{ポリマーのモノマー単位の数}) \times 100$$

架橋性化合物や架橋性基として、イオン交換性基と反応してイオン交換性基同士を結合するものも用いることができる。例えば、複数の水酸基を有する架橋剤は、カルボキシル基同士をエステル結合によって結合して架橋する。しかしながら、こうした架橋性化合物は、先立つ工程で露光により生じたイオン交換性基の量を減少させてしまうため、結果として十分にめっきを行なうことができないおそれがある。こうした不都合を避けるために、イオン交換性基を介在することなく架橋するものを用いることが望まれる。

【0057】

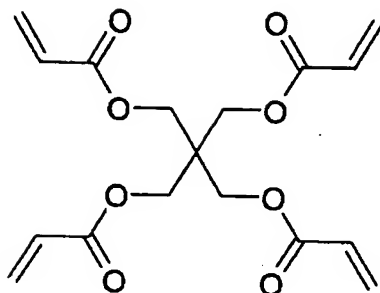
また、ポリマー以外の架橋性化合物としては、上述したような架橋性基を有する化合物であり、好ましくは複数の架橋性基を有するものがよい。具体的には、例えば以下のようなものが挙げられる。

【0058】

下記化学式で表わされるような、多価アルコールにアクリロイル基やメタクリロイル基、ビニル基、アリル基などを導入した化合物。

【0059】

【化 1】

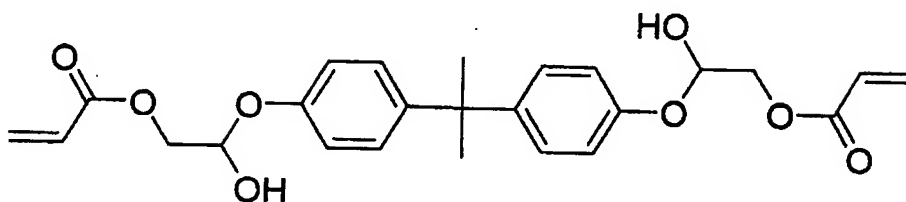


【0060】

下記化学式で表わされるようなエポキシアクリレート類。

【0061】

【化 2】

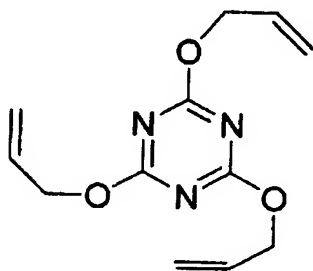


【0062】

下記化学式で表わされるように、ビニル基などが導入されたトリアジン誘導体

【0063】

【化 3】



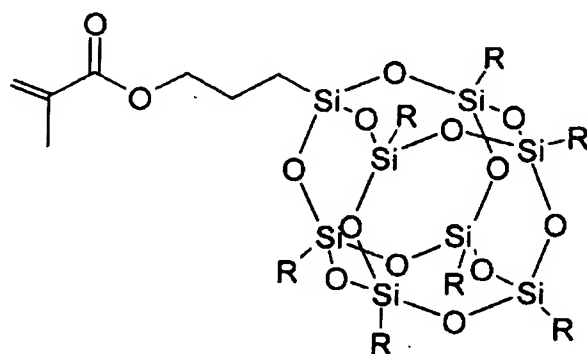
【0064】

架橋性基は、POSS (Polyhedral Oligomeric Si

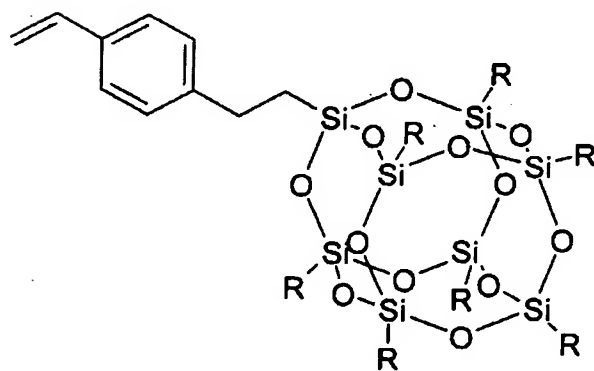
l s e s q u i o x a n e : ポリシロキサン T_8 立方体) などのシロキサンクラスタ誘導体基であってもよい。こうした架橋性基が導入されたポリマーの具体例としては、下記一般式に示されるようなメタクリレート T_8 立方体やスチリル T_8 立方体などのモノマーを重合したものが良い。

【0065】

【化4】



メタクリレート T_8 立方体



スチリル T_8 立方体

【0066】

(上記一般式中、Rは、Hまたは置換または非置換のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、およびフェニル基などである。)

さらには、ポリマー主鎖中に炭素-炭素間二重結合や炭素-炭素間三重結合などの不飽和結合が導入されたものも架橋性化合物として用いることができる。不飽和結合が導入されたポリマーの具体例としては、ブタジエンやシクロヘキサジエンなどのジエン類モノマーやノルボルネン誘導体などのモノマーが重合したポリマーが挙げられる。耐熱性の観点からはシクロヘキサジエン誘導体あるいはノルボルネン誘導体の重合体が良い。シクロヘキサジエン誘導体としては具体的には、シクロヘキサジエンや、シス-5, 6-ビス(ピバロイルオキシ)-2-シクロヘキセン-1, 4-イルエンのような5, 6-ジヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1, 4-イルエンのエステル化物などが挙げられる。こうしたポリマー主鎖中に導入された不飽和結合は、反応性の点では上述したような架橋性基に劣る。しかし合成が容易であったり、ポリマー主鎖が直接架橋されるために、架橋後の耐熱性や機械的特性などには優れている。感光性基を導入したポリマーの主鎖中にこうした不飽和結合を導入しても良い。炭素-炭素間二重結合や炭素-炭素間三重結合を架橋するためには、ラジカル発生剤を添加することが好ましい。特に1分子中に複数のラジカル発生基を有する多官能性のラジカル発生剤が架橋効果が高く優れている。多官能性のラジカル発生剤としては例えば、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、および3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0067】

架橋反応としては、ラジカル反応によって架橋反応が進行するものが最も好ましい。例えば、カチオン重合やアニオン重合など、より一般的には求核置換反応や求電子置換反応などの反応では、反応体あるいは反応中間体がイオン交換性を併せもっていることが多い。したがって、予期せぬ部位への金属イオンや金属コロイドの吸着が起こってしまうおそれがある。

【0068】

これに対してラジカル反応は、こうしたイオン交換性の反応体や中間体を用いることなく、架橋反応を進行させることが可能である。また、常温でも速やかに反応が進行するため、通常は加熱処理が不要である。このため、基材である絶縁

体の加熱処理に伴う寸法安定性の低下や熱劣化を防止することが可能である。また、求核置換反応や求電子置換反応によって生成した架橋部の結合は、強い酸やアルカリによって分解しやすい。一般的にめっき液は強アルカリであることが多く、めっき中に架橋部が分解してしまうおそれがある。これに対して、ラジカル反応によって生成した結合は、強酸や強アルカリの影響を受けにくい。以上のようにラジカル反応による架橋は、基材の熱劣化を防止し、吸着工程の選択性を向上し、めっき液に対する耐性を高めるなど、架橋手法として非常に有効である。

【 0 0 6 9 】

架橋性化合物の感光性組成物中における含有量は、1重量%～50重量%の範囲内であることが好ましく、10重量%～30重量%の範囲に設定されることがより好ましい。架橋性化合物の含有量が少なすぎる場合には、架橋が充分でなく良好なめっき液などへの溶剤耐性を十分に確保することができない。一方、架橋性化合物の含有量が多すぎる場合には、硬化収縮を起こして基材を変形させるおそれがある。

【 0 0 7 0 】

本発明においては、感光性基と架橋性基とがそれぞれ別個の化合物中に存在していてもよいが、感光性基と架橋性基との2種類の基を同時に有するポリマーが含有されることが好ましい。感光性基を有する感光性化合物と架橋性基を有する架橋性化合物とを混合する場合には、架橋性化合物同士で重合しても、感光性化合物が十分に固定されないおそれがある。これに対して、感光性基と架橋性基をあわせ持つポリマーは、架橋性基の架橋反応は、全て感光性基の固定に有効に利用されるため効率が良く優れている。

【 0 0 7 1 】

感光性基と架橋性基をあわせ持つポリマーの場合、架橋性基は前述した理由からラジカル重合性であることが望ましい。ラジカル重合性基としては、例えば、ビニル基、アクリロイル基、マレイミジル基およびこれらの誘導体基が挙げられる。これらの基は合成も容易で架橋反応の効率もよい。具体的には例えば、ビニル基、アリル基、ビニルジメチルシリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基

、マレイミジル基などが挙げられる。感光性基および架橋性基が同時に導入されるポリマー鎖は、溶液の塗布性がよく、酸やアルカリに対する耐性に優れ、基材に対する接着性が高く、しかも耐熱性に優れるものであることが望まれる。これらの観点から、好ましいポリマー鎖の具体例としては以下のものが挙げられる。

【0072】

例えば、ノボラック樹脂およびその誘導体、ポリアクリル酸エステルおよびその誘導体、ポリスチレン誘導体、スチレン誘導体とマレイミド誘導体とのコポリマー、ポリノルボルネンおよびその誘導体、ポリシクロヘキセンおよびその誘導体、ポリシクロヘキサンおよびその誘導体、ポリフェニレンおよびその誘導体、シリコーン樹脂、ポリアミド類、ポリイミド類、およびポリアリレート類などである。

【0073】

これらのなかでも、フェノールノボラックやクレゾールノボラックなどのノボラック樹脂や、シリコーン樹脂、以下のモノマーを原料として合成されたコポリマーなどが好ましい。感光性基や架橋性基を容易に導入し得るモノマー群Aと、ポリマー鎖の溶解性や耐熱性などの特性を向上させるためのモノマー群Bとの2つのポリマー群を含むコポリマーである。モノマー群Aは、感光性基や架橋性基を導入する前の原料である。感光性基や架橋性基は、広く公知の技術によってモノマー群Aに導入することが可能である。コポリマーは、モノマー群Aから選択したモノマーに感光性基や架橋性基を導入したもののみから構成してもよいが、モノマー群Bのモノマーを適宜添加することによってコポリマーの特性を改善することができる。

【0074】

モノマー群Aの例としては、例えば、4-ヒドロキシスチレンおよびマレイン酸無水物が挙げられる。

【0075】

モノマー群Bの例としては、例えば、p-ペンタメチルジシリルスチレンなどシリル化スチレン誘導体、フェニルマレイミドなどマレイミド誘導体、およびノルボルネンなどが挙げられる。

【0076】

ポリマー中における感光性基の導入量は5～300%の範囲内であることが好ましく、30～70%の範囲内とすることがより好ましい。また、架橋性基の導入量は好ましくは1～300%の範囲内であり、より望ましくは20～200%の範囲の導入率とするのが良い。ここでの導入率とは以下の式で表わされる。

【0077】

導入率 (%) =

(感光性基あるいは架橋性基の数) ÷ (ポリマーのモノマー単位の数) × 100

ポリマー中における感光性基の導入量が少なすぎる場合には、金属イオンや金属コロイドを十分に吸着させることが困難となる。一方、多すぎる場合には、めっき液などへ溶解や膨潤しやすくなるうえ、作製した複合部材が吸湿しやすくなり、絶縁不良などの不具合を起こしやすくなる。また、ポリマー中における架橋性基の導入量が少なすぎる場合には、十分に架橋させることが困難となるので、めっき液などへ溶解や膨潤しやすくなる。一方、架橋性基が過剰に導入されると、架橋した際に、感光層が硬化収縮して、基材が変形したり、基材から感光層が剥離するおそれがある。

【0078】

感光性基と架橋性基とが導入されたポリマーの分子量は特に限定されないが、重量平均分子量が500～500万であることが好ましく、1500～5万であることがより望ましい。ポリマーの分子量が小さすぎる場合には成膜性が悪く、めっき液などに対する耐溶剤性も低下するおそれがある。一方、分子量が過剰に大きい場合には、塗布用の溶媒への溶解性が低下するうえ、塗布性も悪くなってしまう。

【0079】

架橋性化合物や架橋性基を活性化して架橋反応を進行させるために、加熱処理やエネルギー線の照射などが行なわれる。例えば、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、マレイミジル基などは、エネルギー線照射や加熱を行なうだけで、触媒などを特に添加せずとも架橋反応を起こすことができる。さらに、ラジカル発生剤などの触媒を添加することによって、架橋反応をより促進させるこ

ともできる。また、例えば、エポキシ基やビニルエーテル基、アルコキシシリル基、アセトキシシリル基、エノキシシリル基、およびオキシムシリル基などは、酸性触媒や塩基性触媒により硬化させることができる。

【0080】

これらの架橋反応は、エネルギー線照射や加熱などの処理によって始めて反応が進行する潜在性を有していることが望ましい。なぜならば、感光性組成物層は一般に基材に感光性組成物の溶液などを塗布することによって形成される。この際に、溶液中で架橋反応が進行してしまうと、溶液がゲル化したりして、塗布できなくなったりする。こうした不都合を避けるためには、架橋反応が潜在性を有し、塗布後に活性化して架橋することが好ましい。潜在性触媒を添加することによって、架橋反応に潜在性を付与することができる。この場合には、感光性組成物層を形成後、潜在性触媒を活性化して架橋性基を架橋させる。

【0081】

本発明において用い得る潜在性触媒としては、エネルギー線照射や加熱によって活性化するのが好ましい。例えばラジカル発生剤は、熱やエネルギー線照射によって活性化する潜在性触媒として用いることができる。また、光酸発生剤や光塩基発生剤もエネルギー線照射によって活性化する潜在性触媒としての機能を有する。すでに説明したように、架橋反応はラジカル反応であることが最も望ましく、ラジカル発生剤をラジカル重合性の架橋性化合物や架橋性基と組み合わせる用いることが好ましい。

【0082】

ラジカル発生剤としては、以下のような有機過酸化物類を用いることができる。例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシドなどのケトンパーオキサイド類、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロ

ヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) シクロデカン、2, 2-ビス (t-ブチルパーオキシ) ブタン、n-ブチル-4, 4-ビス (t-ブチルパーオキシ) バレレート、2, 2-ビス (4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパンなどのパーオキシケタール類、p-メンタンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、t-ヘキシルハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオキサイド類、 α , α' -ビス (t-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキシンなどのジアルキルパーオキサイド類、イソブチリルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキシド、スクシニックアキシドパーオキサイド、m-トルオイルアンドベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド類、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス (4-t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ (3-メチル-3-メトキシブチル) パーオキシジカーボネートなどのパーオキシカーボネート類、 α , α' -ビス (ネオデカノイルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (2-エチルヘキサノイルパーオキシ) ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエ

ート、 t -ヘキシルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート、 t -ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート、 t -ブチルパーオキシイソブチレート、 t -ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 t -ブチルパーオキシメレイクアシッド、 t -ブチルパーオキシ 3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、 t -ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(メートルイルパーオキシ)ヘキサン、 t -ブチルパーオキシ イソプロピルモノカーボネート、 t -ブチルパーオキシ 2-エチルヘキシル モノカーボネート、 t -ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、 t -ブチルパーオキシアセテート、 t -ブチルパーオキシ- m -トルイルベンゾエート、 t -ブチルパーオキシベンゾエート、ビス(t -ブチルパーオキシ)イソフタレートなどのパーオキシエステル類、 t -ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、 t -ブチルトリメチルシリルパーオキシド、3, 3', 4, 4'-テトラキス(t -ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、および2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタンなどである。特に、2, 2-ビス(4, 4-ジ- t -ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、および3, 3', 4, 4'-テトラ(t -ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどの多官能ラジカル発生剤は、架橋剤としても作用するため好ましい。また、過酸化物以外のアゾビスイソブチロニトリルなどアゾニトリル類を用いることもできる。

【0083】

しかしながら、潜在性を有する架橋性化合物や架橋性基を、エネルギー線照射や加熱によって活性化させる方法には問題点も伴う。すなわち、エネルギー線照射によって活性化させる場合には、感光性化合物や感光性基が無秩序に感光してしまったり、あるいは感光性化合物や感光性基を感光させるべき露光光線が架橋性化合物や架橋性基、あるいはラジカル発生剤などの潜在性触媒に吸収されてしまって、露光感度が低下してしまうおそれがある。また加熱した場合には、基材が熱劣化したり、熱収縮してパターン寸法安定性が低下するおそれがある。

【0084】

こうした問題点を解決するには、感光性化合物や感光性基が光反応により活性

化して、イオン交換性基を生成あるいは消失すると同時に架橋反応を活性化できる感光性化合物や感光性基を用いることがよい。ラジカル発生型の光酸発生剤を用いることによって、イオン交換性基の生成あるいは消失と架橋とを同時に行なうことができる。あるいは、過酸化エステル類を用いることによって、これを達成することもできる。

【0085】

エネルギー線照射によって酸を発生する光酸発生剤のなかには、酸を発生すると同時にラジカルを発生するラジカル発生型の光酸発生剤が存在する。こうした光酸発生剤と、イオン交換性基に保護基を導入した基と、ラジカル重合性の基とを組み合わせた場合には、照射部がラジカルによって架橋すると同時に、酸によってイオン交換性基が発生してめっきすることができる。

【0086】

これを可能にする光酸発生剤としては、例えばトリアジン類などが挙げられる。トリアジン類としては、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(4-ジエチルアミノエチル)アミノ]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン・ジメチル硫酸塩、2-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ジメトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、および2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどが挙げられる。

【0087】

また、パーオキシエステル類、すなわち過酸化エステル類は、エネルギー線を照射すると、イオン交換性基のカルボキシル基を生成すると同時にラジカルを発生する。ここで生じたラジカルは、ビニル化合物などの架橋性化合物を架橋する。カルボキシル基の生成と架橋とが1つの光反応をきっかけに進行するため、架

橋性化合物の光吸収などによる感光感度の低下のおそれがない。さらに、加熱処理する必要もないため、基材の熱劣化や加熱収縮が生じるおそれもない。

【 0 0 8 8 】

過酸化エステル類としては、過酸化エステル類がポリマーの側鎖などに導入されたものを用いることができる。さらには、比較的低分子の多官能性の過酸化エステル類でもよい。低分子の多官能性過酸化エステル類は多官能のカルボン酸に変化するため、アルカリ性の無電解めっき液に溶出してしまいやすいと通常考えられてきた。しかしながら、本発明者らは、ポリビニルエチレンなどのラジカル反応性ポリマーを添加すると、溶出されずに良好にめっきできることを初めて見出した。

【 0 0 8 9 】

良好なめっきが可能な理由は、次のように考えられる。すなわち、過酸化エステルが感光してカルボキシラジカルを生成し、このカルボキシラジカルなどがポリマーと反応して結合するためである。低分子の多官能性過酸化エステル類も、感光後はポリマーと結合して側鎖などに導入されるため、めっき液への溶出が防止される。本発明によれば、多官能性過酸化エステルと架橋性のラジカル反応性ポリマーとを、単に混合するだけで、感光性組成物を形成することが可能となる。ポリマーと結合した過酸化エステル基はイオン交換性基としては機能しない。したがって、ポリマーと結合するもの、およびイオン交換性基となるものの少なくとも2つ以上の過酸化エステル基が1分子中に存在することが必要である。過酸化エステルを側鎖などに導入したポリマーは、過酸化エステルの導入率を変化させるためには、その都度ポリマーを合成しなおさなければならない。これに対して、低分子の多官能性過酸化エステル類を用いることにより、感光した際に生じるイオン交換性基の量を、単に多官能性過酸化エステル類の混合比を変化させるだけで調整することが可能となる。イオン交換性基の量は、めっき液の組成やめっき条件によって微妙に調整する必要があり、単に混合比を変えるだけで調整可能であることは非常に有用である。

【 0 0 9 0 】

過酸化エステル類としては、例えば、カルボン酸の1-シクロヘキシル-1メ

チルエステル、tert-ブチルエステル、tert-ヘキシルエステル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルエステルの過酸化物などが用いられる。特に、tert-ブチルエステルの過酸化物が、貯蔵安定性などの点から好ましい。多官能性過酸化エステル類の具体例としては、例えば、ビス(tert-ブチルペルオキシ)イソフタレート(日本油脂製：商品名パーブチルIF)、3, 3', 4, 4'-テトラ-tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン(日本油脂製：商品名BTB)などが挙げられる。なかでも、3, 3', 4, 4'-テトラ-tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノンは室温で保存可能な貯蔵安定性に優れ、後述するような各種増感剤によって増感可能であるなど非常に優れている。

【0091】

また、同一分子中に過酸化エステル基とラジカル重合性基とを有するtert-ブチルペルオキシアリルモノカルボネート(日本油脂製：商品名ペロマーAC)なども、低分子であっても良好に用いることができる。この場合、ラジカル重合性基が重合してポリマー化するため、めっき液への溶出を防止することができる。

【0092】

イオン交換性基とラジカルとを同時に発生可能な化学構造としては、さらに、tert-ブチルシリルペルオキシドなどのシリルペルオキシドなども用いることができる。シリルペルオキシドは、シラノール基をイオン交換性基として生成する。

【0093】

上述したようなイオン交換性基とラジカルとを同時に発生可能な化合物は、他の感光性化合物や架橋性化合物を架橋させるためのラジカル発生剤として用いることもできる。ラジカル発生と同時にイオン交換性基も発生するので、こうした化合物を配合することによって、効率よく高感度化が達成できる。この場合、感光性化合物から生ずるイオン交換性基とラジカル発生剤から発生するイオン交換性基とは、同等のイオン交換能を有するものが好ましい。例えば、キノンジアジド類あるいはカルボン酸のo-ニトロベンジルエステル類と、カルボン酸の過酸

化エステル類との組み合わせが好ましい。これらは、いずれもエネルギー線の照射によってカルボキシル基を発生する。あるいは、シラノールの α -ニトロベンジルエステル類とシリルペルオキシドとの組み合わせも用いることができる。ただし、カルボキシル基の方がシラノール基よりも触媒核の吸着能は優れている。また、シリカガラス基材などを用いる場合は、基材表面にシラノール基が存在するため、イオン交換性基としてシラノール基は適していない。

【 0 0 9 4 】

以上説明したように、本発明の複合部材の製造方法に用いる感光性材料としては、イオン交換性基を発生あるいは消失する感光性基とラジカル重合性の架橋性基とをあわせ持つポリマー、およびラジカル発生剤を含有する感光性組成物が好ましい。ラジカル発生剤としては、酸あるいはイオン交換性基を同時に発生するものが好ましく用いられる。酸を発生するラジカル発生剤の代表例としてはトリアジン類が挙げられ、イオン交換性基を発生するラジカル発生剤の代表例としては過酸化エステル類が挙げられる。

【 0 0 9 5 】

酸を発生するラジカル発生剤と組み合わせて用いられる感光性基としては、イオン交換性基を保護基で保護した基が好ましい。ここで保護基としては、酸によって脱保護するものを用いる。特に、*tert*-ブチル基やテトラヒドロピラニル基を保護基として有するカルボキシル基、フェノール性水酸基、およびシラノール基などが優れている。イオン交換性基を発生するラジカル発生剤と組み合わせて用いられる感光性基としては、特にキノンジアジド誘導体基や α -ニトロベンジルエステル誘導体基が優れている。感光性組成物の好ましい組み合わせの例としては、具体的には以下のようなものが挙げられる。

【 0 0 9 6 】

フェノールノボラック樹脂あるいはクレゾールノボラック樹脂のフェノール性水酸基に、感光性基として *tert*-ブトキシカルボニルメチル基、*tert*-ブトキシカルボニルエチル基あるいはテトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニルオキシカルボニルエチル基が導入され、架橋性基としてアクリロイル基あるいはメタクリロイル基が導入されたポリマーと、ラジ

カル発生剤としてのトリアジン類との組み合わせである。

【0097】

また、フェノールノボラック樹脂あるいはクレゾールノボラック樹脂のフェノール性水酸基に、感光性基としてナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸エステル基、*o*-ニトロベンジルオキシカルボニルメチル基あるいは*o*-ニトロベンジルオキシカルボニルエチル基が導入され、架橋性基としてアクリロイル基あるいはメタクリロイル基が導入されたポリマーと、ラジカル発生剤としての3, 3', 4, 4'-テトラ- (*tert*-ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノンなどのカルボン酸の過酸化エステル類との組み合わせも好ましく用いられる。

【0098】

本発明の製造方法に用いられる感光性組成物または感光性材料には、各種増感剤を添加してもよい。光増感剤を添加することによって感度を向上させることができ、また、用いる光源にあわせて感光波長を様々に変化させることが可能となる。多孔質基材内部まで感光させようとする場合には、基材の吸収波長以外の波長を有する光など、基材を透過しやすいエネルギー線で感光させるのが好ましい。例えばポリイミドの多孔質基材などは多くの場合、約500nm以下の光を吸収してしまうため、例えば*g*線や*i*線などを用いて多孔質内部まで露光することは難しい。こうした場合でも、500nm以上の波長領域に吸収帯を有する可視光増感剤を用いることによって、多孔質内部まで良好に感光させることが可能となる。

【0099】

増感剤の具体例としては例えば、芳香族炭化水素およびその誘導体、ベンゾフェノンおよびその誘導体、*o*-ベンゾイル安息香酸エステルおよびその誘導体、アセトフェノンおよびその誘導体、ベンゾイン並びにベンゾインエーテルおよびその誘導体、キサントンおよびその誘導体、チオキサントンおよびその誘導体、ジスルフィド化合物、キノン系化合物、ハロゲン化炭化水素含有化合物並びにアミン類、3-エチル-5-[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-2-チオキソ-4-オキアゾリジノン、5-[(1, 3-ジヒ

ドロー1, 3, 3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン) エチリデン] - 3-エチル-2-チオキソ-4-オキサゾリジノンなどのメロシアニン系色素、3-ブチル-1, 1-ジメチル-2-[2-[2-ジフェニルアミノ-3-[(3-ブチル-1, 3-ジヒドロ-1, 1-ジメチル-2H-ベンズ[エ]インドール-2-イリデン) エチリデン] - 1-シクロペンテン-1-イル] エチエニル] - 1H-ベンズ[エ]インドリウムパーコレート、2-[2-[2-クロロ-3-[(3-エチル-1, 3-ジヒドロ-1, 1-ジメチル-2H-ベンズ[エ]インドール-2-イリデン) エチリデン] - 1-シクロヘキセン-1-イル] エテニル] - 1, 1-ジメチル-3-エチル-1H-ベンズ[e]インドリウム テトラフルオロボレート、2-[2-[2-クロロ-3-[(3-エチル-1, 3-ジヒドロ-1, 1-ジメチル-2H-ベンズ[e]インドール-2-イリデン) エチリデン] - 1-シクロペンテン-1-イル] エテニル] - 1, 1-ジメチル-3-エチル-1H-ベンズ[e]インドリウムアイオダイドなどのシアニン系色素、スクアリウム系シアニン色素、2-[p-(ジメチルアミノ) スチリル] ベンゾチアゾール、2-[p-(ジメチルアミノ) スチリル] ナフト[1, 2-d] チアゾール、2-[(m-ヒドロキシ-p-メトキシ) スチリル] ベンゾチアゾールなどのスチリル系色素、エオシンB (C. I. No. 45400)、エオシンJ (C. I. No. 45380)、シアノシン (C. I. No. 45410)、ベンガルローズ、エリスロシン (C. I. No. 45430)、2, 3, 7-トリヒドロキシ-9-フェニルキサンテン-6-オン、ローダミン6Gなどのキサンテン色素、チオニン (C. I. No. 52000)、アズレA (C. I. No. 52005)、アズレC (C. I. No. 52002) などのチアジン色素、ピロニンB (C. I. No. 45005)、ピロニンGY (C. I. No. 45005) などのピロニン色素、3-アセチルクマリン、3-アセチル-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-(ジエチルアミノ) クマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-(ジブチルアミノ) クマリン、3-(2-ベンズイミダゾリル)-7-(ジエチルアミノ) クマリン、10-(2-ベンゾチアゾリル)-2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1, 1, 7, 7-テトラメチル-1H, 5H, 11H-[1] ベンゾピラノ[6,

7, 8-i j] キノリジン-11-オン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-(ジオクチルアミノ) クマリン、3-カルベトキシ-7-(ジエチルアミノ) クマリン、10-[3-[4-(ジメチルアミノ) フェニル]-1-オキソ-2-プロペニル]-2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1, 1, 7, 7-テトラメチル-1H, 5H, 11H-[1] ベンゾピラノ [6, 7, 8-i j] キノリジン-11-オンなどのクマリン系色素、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3, 3'-カルボニル-7-ジエチルアミノクマリン-7'-ビス(ブトキシエチル) アミノクマリン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジブチルアミノクマリン) などのケトクマリン系色素、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジブチルアミノスチリル)-4H-ピランなどのDCM系色素が挙げられる。

【0100】

このような増感剤の配合割合は、露光によりイオン交換性基を生成あるいは消失する化合物に対して、通常0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。

【0101】

本発明の方法においては、上述したような成分を含有する感光層にパターン露光を施してイオン交換性基のパターンが形成される。次いで、露光部の架橋性基を架橋させる。感光性化合物や感光性基、あるいは架橋性化合物や架橋性基を活性化させるエネルギー線としては、紫外線、可視光線、赤外線などの光線や、X線、電子線、 α 線、 γ 線、重粒子線など特に限定されない。通常は紫外線、可視光線、電子線などが最もよく用いられる。その後、イオン交換性基のパターンに金属イオンまたは金属を吸着させる。

【0102】

金属イオンや金属コロイドをイオン交換性基に吸着させるには、金属イオンの溶液や金属コロイド溶液に、感光層を形成した基材を接触させればよい。接触の方法は基材を溶液に浸漬することが最も好ましいが、溶液を基材にスプレーするなどして塗布することもできる。

【0103】

金属イオン溶液としては、還元などにより無電解めっきの触媒となる金、銀、白金、パラジウム、銅などの有機塩あるいは無機塩の水溶液、アルコール溶液などが用いられる。金属イオンは、感光層中のイオン交換性基に対しイオンとして吸着される。吸着された金属イオンは、そのままあるいは還元して金属化することによって無電解めっきの触媒として用いる。めっきする金属よりイオン化傾向の小さな金属のイオンは還元せずとも、めっき液中のめっき金属のイオンによって還元される。例えば銅めっきする場合、金、白金、パラジウムなどのイオンはそのまま用いることができる。銅イオンは還元して銅微粒子にしてから無電解めっきの触媒として用いる。還元剤としては、ホルムアルデヒド、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、ヒドラジン、次亜リン酸ナトリウム等の次亜リン酸塩等など公知の還元剤を用いることができる。

【0104】

還元剤は水溶液などの溶液として用い、この溶液に基材を浸漬するなどして還元する。なお、還元する前に基材を水などで洗浄して、余分な金属イオンを除去しておくことが好ましい。

【0105】

金属コロイド溶液としては、金、銀、白金、パラジウムなどのコロイドの水溶液、あるいはアルコールなどの有機溶媒の溶液を用いることができる。金属コロイド溶液の貯蔵安定性の点から、界面活性剤やポリマーなど保護物質によって保護された保護コロイドを金属コロイドとして用いることが望ましい。金属コロイドは多くの場合、正および負のいずれかに帯電しており、帯電する極性は保護物質によって変化させることができる。イオン交換性基も多くの場合、液中で帯電する。金属コロイドは、イオン交換性基との静電引力によって吸着される。金属コロイドは還元する必要は無く、そのまま無電解めっきの触媒として用いることができる。また、保護コロイドの場合、酸やアルカリ溶液、酸化剤溶液などを用いたエッチングなどを用いて保護物質を除去することによって、触媒としての活性を向上させることができる。

【0106】

金属コロイド溶液の具体例としては、パラジウムヒドロゾルが挙げられる。パラジウムヒドロゾルは、例えば以下のような手法により調製することができる。まず、塩化パラジウム(II)と塩化ナトリウムとの水溶液を激しく攪拌しつつ、界面活性剤の水溶液を加える。続いて、還元剤の水素化ホウ素ナトリウム水溶液を加えることによって、パラジウムヒドロゾルが調製される。界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、およびポリエチレングリコールモノ-p-ノニルフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0107】

金属イオン溶液あるいは金属コロイド溶液の濃度は、好ましくは重量比で0.1～30%、1～15%の範囲に設定することがより好ましい。濃度が小さすぎる場合には、イオン交換性基に十分な量の金属イオンやコロイドが吸着しなかったり、吸着速度が遅く、吸着に長時間を要する。一方、濃度が大き過ぎる場合には、イオン交換性基が存在する領域以外にも無秩序に金属イオンやコロイドが吸着してしまうおそれがある。その結果、良好な複合部材を形成することが困難になる。金属イオン溶液あるいは金属コロイド溶液に基材を浸漬するなどして、溶液と基材を接触させる時間は特に限定されないが、一般的には10秒から5時間程度の間で行なわれる。

【0108】

金属イオン溶液あるいは金属コロイド溶液は、基材表面への濡れ性を良くするために、界面活性剤などを添加することが望まれる。特に、基材として多孔質基材を用いる場合には、多孔質内部まで充分溶液が浸透するように、界面活性剤を添加することが好ましく、化学変化しにくいフッ素系の界面活性剤などが好ましく用いられる。金属イオンや金属コロイドの超臨界流体の溶液を用いて、同様の効果を得ることもできる。超臨界流体は、多孔質内部など細かい構造内部にも良好に浸透可能なため優れている。

【0109】

また、多孔質基材の内部にまでめっきする場合には、金属イオン溶液を用いた方が良好な結果を得られる。金属コロイドは、金属イオン溶液に比較して溶液中

での拡散速度が小さく、多孔質内部に十分に拡散させることが難しい。これに対して金属イオンは、拡散速度が大きいため多孔質内部に十分に吸着させることができる。

【 0 1 1 0 】

基材を金属イオン溶液あるいは金属コロイド溶液と接触させた後には、洗浄して余分な金属イオンあるいは金属コロイドを除去することが望まれる。例えば、水などの金属イオンやコロイド溶液の溶媒と同じ溶媒で洗浄する。これによって、イオン交換性基が存在する領域以外に付着した溶液を除去し、イオン交換性基が存在する領域以外が無秩序にめっきされることを防止することができる。基材として多孔質基材を用いる場合は、洗浄は特に重要である。基材として平板など、溶液がたまりやすい凸凹が少ない基材を用いる場合には、単にエアナイフなどの、空気や窒素などのガス流で余分な金属イオンあるいはコロイドの溶液を吹き飛ばすこともできる。

【 0 1 1 1 】

こうしてイオン交換性基に吸着させた金属イオン、金属コロイドを触媒核として無電解めっきを施して導電パターンを形成する。無電解めっきは、金属イオンあるいは金属コロイドの触媒核を吸着させた基材を、無電解めっき液に浸漬させるなどして接触させることによって行なうことができる。無電解めっき液は特に限定されず、銅、ニッケル、金、銀、白金などの広く公知のめっき液を用いることができる。無電解めっきは、イオン交換性基に吸着された金属イオンやコロイドを触媒としてめっきが進行するため、結果としてイオン交換性基が存在する領域のみ選択的にめっきすることが可能となる。

【 0 1 1 2 】

このように、本発明の方法を用いることによって、めっき液に感光層が溶解して剥離することなく、微細な導電パターンを有する複合部材を製造することができる。

【 0 1 1 3 】

次に、本発明の多孔質基材について説明する。

【 0 1 1 4 】

本発明の多孔質基材においては、絶縁性の多孔質体の空孔内表面に空孔を閉塞することなく感光層が形成されている。この多孔質基材に上述した本発明の複合部材の製造方法を適用することによって、微細なビアや配線が形成された配線基板を簡便に作製することが可能である。

【 0 1 1 5 】

多孔質体を形成する絶縁性材料は、有機材料および無機材料のいずれとしてもよく、また有機材料と無機材料の複合材料であってもよい。

【 0 1 1 6 】

有機材料としては、一般的にはポリマー材料が用いられる。ポリマー材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリシクロヘキサジエン、ポリビニルエチレンなどのポリジエン類、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリスチレン誘導体、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリルなどのポリアクリロニトリル誘導体、ポリオキシメチレンなどのポリアセタール類、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどや芳香族ポリエステル類を含むポリエステル類、ポリアリレート類、アラミド樹脂などの芳香族ポリアミドやナイロンなどのポリアミド類、ポリイミド類、エポキシ樹脂類、芳香族ポリエーテル類、ポリエーテルスルホン類、ポリスルホン類、ポリスルフィド類、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系ポリマー、ポリベンゾオキサゾール類、ポリベンゾチアゾール類、ポリパラフェニレンなどのポリフェニレン類、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリシロキサン誘導体、ノボラック樹脂類、メラミン樹脂類、およびウレタン樹脂類などが挙げられる。

【 0 1 1 7 】

無機材料としては、一般的にはセラミックス材料が用いられる。セラミックス材料としては、例えばシリカ、アルミナ、チタニア、チタン酸カリウムなどの金属酸化物、炭化ケイ素、窒化ケイ素、および窒化アルミニウムなどが挙げられる。

【 0 1 1 8 】

本発明において用いられる多孔質体は、多孔質体表面に開口部を有する連続空孔を有するものが良く、連続空孔は三次元網目状に形成されていることが好ましい。三次元網目状に連続空孔が形成されていることによって、空孔内にめっきされた金属は三次元的に連続するため、強度や導電性が優れている。連続空孔の平均空孔径は、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲で設定されることが好ましく、さらには $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲であることが望ましい。あまり空孔径が小さすぎる場合には、めっき液などが充分多孔質内部まで浸透しないおそれがある。一方、空孔径が大きすぎる場合には、微細なめっき金属のパターンを形成することが困難となる。また、紫外線や可視光線などで露光する場合には、露光光線が多孔質構造によって散乱されてしまうため、高いコントラストでパターン露光することが困難となる。

【 0 1 1 9 】

多孔質体内の空孔径は均一であることが望まれる。また、空孔率は $20 \sim 95\%$ の範囲に設定されることが好ましく、さらには $45 \sim 90\%$ の範囲であることが望ましい。空孔率が小さすぎる場合には、めっき液などが充分浸透しなかったり、形成されるめっき金属のパターンの導電性を高めることができないおそれがある。一方、空孔率が大きすぎる場合には、多孔質体の強度が充分でなく、寸法安定性も低下する。空孔は連続で、多孔質体外部に通ずる開口部を有することが好ましい。開口部をもたない独立空孔内にはめっき液が浸透しにくいいため、めっきが難しい。多孔質体の全空孔に対する独立空孔の割合は、好ましくは 50 体積%以下、さらには 10 体積%以下である。

【 0 1 2 0 】

多孔質体としては、具体的にはポリマー材料などのシートに三次元連続空孔が形成された多孔質シートや、ポリマー繊維やセラミックス繊維を三次元網目状に絡めたクロスや不織布などが用いられる。寸法安定性の点からは、多孔質シートの方が優れている。

【 0 1 2 1 】

多孔質シートの製法は特に限定されず、例えばポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレンなどの結晶性ポリマーのシートを延伸して、作製することができ

る。また、ポリマーのスピンコート分解やマイクロ相分離などの相分離現象を利用して形成された多孔質シートを用いることもできる。さらに、界面活性剤を用いたエマルジョンテンプレート法によって形成された多孔質シートを用いてもよい。また、シリカやポリマーのビーズの集積体の空隙に、ポリマーやセラミックスを充填して硬化させた後に、ビーズを除去して作製された多孔質シートを用いることもできる。こうした多孔質シートは、Y. A. Vlasovら (Adv. Mater. 11, No. 2, 165, 1999) や S. A. Johnsonら (Science Vol. 283, 963, 1999) が報告している。さらには、例えば S. H. Parkら (Adv. Mater. 10, No. 13, 1045, 1998) や S. A. Jenekheら (Science Vol. 283, 372, 1999) が報告しているようにビーズの代わりに気泡や液泡の集積体を用いて作製された多孔質体でもよい。あるいは B. H. Cumpstonら (Nature, vol. 398, 51, 1999) や M. Campbellら (Nature, vol. 404, 53, 2000) が報告しているような三次元光造形法を用いて作製してもよい。

【0122】

クロスや不織布としては、セラミックス繊維やポリマー繊維から作製したものが用いられる。セラミック繊維としては、例えばシリカガラス繊維、アルミナ繊維、シリコンカーバイト繊維、およびチタン酸カリウム繊維などが用いられる。ポリマー繊維としては、例えば、芳香族ポリアミド繊維、芳香族ポリエステル繊維などの液晶性ポリマーや高T_gポリマーの繊維や、PTFE繊維などのフッ素系ポリマー繊維、ポリパラフェニレンスルフィド繊維、芳香族ポリイミド繊維、およびポリベンゾオキサゾール誘導体繊維などが用いられる。セラミック繊維とポリマー繊維を混合して用いることもでき、セラミックスとポリマーの複合繊維としてもよい。不織布では、メルトブロー法によって作製されたポリマーの不織布が特に好ましい。この不織布は、繊維径が微細で空孔径も均一である。ポリマーやセラミックスなどの繊維の短繊維を、紙のように漉いたものを用いることもできる。繊維径は微細なほうが露光光線を散乱しにくく、微細な導電パターンを形成することが可能なため優れている。平均繊維径は、好ましくは5 μ m以下、

さらには0.5 μ m以下であることが望まれる。

【0123】

本発明において用いられる多孔質体の形状は、シート状に限定されず、繊維状、中空糸状、球状、塊状など様々なものを、用途に応じて用いることができる。一例としては、フレキシブル配線基板や多層配線基板に用いるシート状の多孔質体としては、例えば厚さが10～100 μ m程度、空孔径が0.1～0.5 μ m程度、空孔率が60～85%程度の多孔質シートであって、スピノーダル分解やマイクロ相分離で作製したポリイミド多孔質シートや延伸法で作製されたポリテトラフルオロエチレンの多孔質シートなどを用いることができる。

【0124】

こうした多孔質体の空孔内表面には、エネルギー線照射によりイオン交換性基を生成または消失する感光性化合物と架橋性化合物とを含有する感光層、あるいはエネルギー線照射によりイオン交換性基を生成または消失する感光性基と架橋性基とを有する感光性ポリマーを含有する感光層が形成される。

【0125】

感光層は、一般には多孔質体に感光性組成物または感光性材料の溶液を塗布することによって形成することができる。溶液を塗布する手段は特に限定されず、ディッピング法、スピンコート法、スプレー法などが用いられる。溶液を塗布する以外にも、蒸着法やCVD法により感光層を形成することができる。

【0126】

上述したような感光層を空孔内表面に有する多孔質基材は、本発明の複合部材の製造方法に好適に用いられる。したがって、すでに説明したようなパターン露光やめっきに適した層厚で形成することが望まれる。

【0127】

多孔質体の表面に形成される感光層の層厚は、10～100 nmの範囲内であることが好ましく、20～50 nmの範囲に設定されることがより好ましい。感光層が薄すぎる場合には、イオン交換性基の量が充分でなく、金属イオンや金属コロイドの吸着量が少ないために、良好なめっきを行なうことが困難となる。一方、過剰に厚すぎる場合には、多孔質体内の空孔を閉塞してしまうおそれがある

。さらに、照射したエネルギー線が多孔質体の表面付近で全て吸収されてしまって、多孔質体内部の感光層まで十分に感光させることができなくなってしまう。

【0128】

本発明の多孔質基材は、基材表面をポリマーや金属の保護フィルムによって包まれていることが望ましい。例えば、シート状の多孔質基材の場合、2枚の保護フィルムに挟まれている状態が好ましい。保護フィルムを設けることによって多孔質体内部への酸素や湿気の侵入を防止して、感光層の劣化を防止することができる。したがって、多孔質基材の保存安定性を大幅に改善することが可能である。

【0129】

遮光性の保護フィルムを配置して、感光層の異常な感光を防止することもできる。保護フィルムは、通常はエネルギー線照射前あるいは照射後に除去して、その後の金属イオンや金属コロイドの吸着工程やめっき工程が行なわれる。保護フィルムとしては、通常5～30 μ m程度のポリエチレンテレフタレートなどのポリマーフィルムやアルミニウムやステンレスなどの金属箔、あるいはポリエチレンテレフタレートなどのポリマーフィルムの表面にシリカゲルやアルミニウム蒸着膜などを形成した複合フィルムが用いられる。

【0130】

本発明の複合部材の製造方法をシート状の多孔質基材を用いてロールtoロール法で連続的に行なう場合、こうした保護フィルムはキャリアフィルムとしての役割も果たすことが可能であり、多孔質体の寸法安定性を向上させることができる。キャリアフィルムとして用いる場合には、裏と表とに設けられた2枚の保護フィルムのうち、片方の1枚だけ除去して、残りの1枚は残して以後の吸着工程やめっき工程を行えばよい。

【0131】

以上説明したように、本発明の方法を用いることにより、感光性組成物または感光性材料を基材に塗布して、露光、無電解めっきするだけの簡単なプロセスで微細配線などの導電パターンを有する複合部材を製造することができる。

【0132】

また、本発明の感光性組成物および多孔質基材は、こうした方法に好適に用いることができる。

【0133】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0134】

(実施例1)

まず、感光性化合物としての多官能過酸化エステル $3, 3', 4, 4'$ -テトラ-*tert*-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン(日本油脂製:商品名BTTB)、ラジカル反応性の架橋性ポリマーとしてのポリビニルエチレン(PVE)とポリメチルメタクリレート(PMMA)の共重合体(PVE:PMMA=1:3)、および可視光増感色素($3, 3'$ -カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン))(株)林原生物化学研究所製 商品名NKX-653)の10:10:1(重量比)混合物からなる感光性組成物の1wt%シクロヘキサノン-トルエン混合溶液を調製した。

【0135】

絶縁体としては、親水化処理したPTFE多孔質シート(平均空孔径 $0.1\mu\text{m}$, 膜厚 $20\mu\text{m}$)を用意し、前述の溶液をディップ法にて多孔質シートの全表面にコーティングした。さらに、室温で30min乾燥させて、空孔内表面を感光性組成物層で被覆した。

【0136】

こうして感光性組成物層が形成された多孔質シートに対して、アルゴンイオンレーザーを光源とするレーザー描画装置を用いて、ライン幅 $20\mu\text{m}$ 、スペース $30\mu\text{m}$ のストライプパターンを光量 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ (波長 488nm)の条件で露光した。これにより、露光部にはカルボン酸が生成してパターン潜像が形成された。

【0137】

パターン潜像が形成されたPTFE多孔質シートを、水素化ホウ素ナトリウム

0.01M水溶液に30min浸漬した後、0.5Mに調整した硫酸銅水溶液に30min浸漬した。その後、蒸留水による洗浄を3回繰り返した。続いて、水素化ホウ素ナトリウム0.01M水溶液に30min浸漬した後、蒸留水で洗浄した。洗浄後のシートを、無電解銅メッキ液PS-503に25℃で3時間浸漬して銅メッキを施して、複合部材を製造した。

【0138】

得られた複合部材には、ライン幅20 μ m、スペース30 μ mのマスク通りのCu配線パターンが形成されており、これは配線シートとして用いることができる。

【0139】

また、50 μ m径のビアパターンのマスクを用いる以外は、前述と同様の手法でめっきを行なって複合部材を製造した。得られたシートにはPTFE多孔質シートの厚さ方向に貫通したビアが形成されており、これは配線シート（ビアシート）として用いることができる。

【0140】

さらに、平均空孔径0.5 μ m、膜厚20 μ mのPTFE多孔質シートを用いた以外は前述と同様にして、配線シートおよびビアシートとして用いることのできる複合部材を作製した。得られた配線シートおよびビアシートは、感光性組成物層の剥がれに起因するメッキ不良なども観察されず、良好な配線およびビアのパターンを有することが確認された。

【0141】

これらの配線シートおよびビアシートを用いて、多層配線基板を作製した。まず、平均空孔径0.5 μ mの配線シート4枚と平均空孔径0.5 μ mのビアシート3枚とを交互に積層して、コアを作製した。得られたコアの両面に、それぞれ平均空孔径0.1 μ mの配線シートとビアシートそれぞれ1枚ずつ積層した。その後、1,2-ポリブタジエン（分子量8000）100重量部に5重量部のジクミルパーオキサイドを加えて調製した樹脂液を含浸した。最後に、加圧しながら170℃で1時間加熱して樹脂液を硬化させて多層配線基板が得られた。

【0142】

(実施例 2)

絶縁体として、直径 $5\ \mu\text{m}$ のグラスファイバーを漉いた空孔径が $1\ \mu\text{m}$ から $10\ \mu\text{m}$ の範囲で形成されている厚さ $50\ \mu\text{m}$ の不織布を用意した。

【0143】

この絶縁体を用いた以外は、前述の実施例 1 と同様の感光性組成物を用い、同様の手法により、 $200\ \mu\text{m}$ 径のビアパターンを有する複合部材を作製した。

【0144】

また、平均空孔径 $0.5\ \mu\text{m}$ 、膜厚 $20\ \mu\text{m}$ の PTFE 多孔質シートを用いて、前述と同様の手法により配線シートおよびビアシートを作製した。

【0145】

得られた配線シートおよびビアシートを用いて、多層配線基板を作製した。まず、平均空孔径 $0.5\ \mu\text{m}$ の配線シート 2 枚でビアシート 1 枚を挟み、積層構造を作製した。先に作製したグラスファイバーシートの両面に、この積層構造を配置した。その後、ベンゾシクロブテン樹脂（ダウケミカル社製）100 重量部に 50 重量部のメチルイソブチルケトンを加えた樹脂溶液を含浸した。さらに、熱風乾燥して溶媒を除去した後、窒素気流下 240°C で加圧しながら 1 時間加熱して硬化させて多層配線基板を作製した。

【0146】

得られた多層配線基板は、グラスファイバーの層が積層されているため曲げ強度も十分であった。

【0147】

(実施例 3)

絶縁体として、メルトブロー法により作製した直径 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 程度の PPS 繊維からなる厚さ $50\ \mu\text{m}$ の不織布を用意した。

【0148】

この絶縁体を用いた以外は、前述の実施例 1 と同様の感光性組成物を用い、同様の手法により、 $200\ \mu\text{m}$ 径のビアパターンを有する複合部材を作製した。

【0149】

(実施例 4)

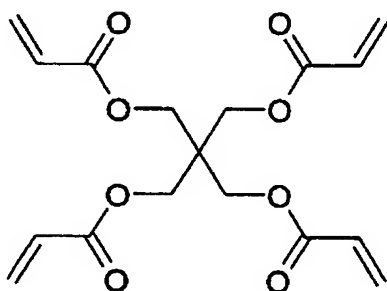
まず、テトラヒドロピラニルメタクリレートとメチルアクリレートとのコポリマーをアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を、開始剤としてラジカル重合した。得られたコポリマーの重量平均分子量 $M_w = 35000$ 、テトラヒドロピラニル基の導入率は33%であった。

【0150】

得られたコポリマー20重量部と、下記化学式で示される四官能性アクリル酸エステル誘導体の架橋性化合物5重量部、光酸発生剤としてラジカル発生型のトリアジン系酸発生剤である2-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン2重量部、および可視光増感剤としての3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)1重量部を混合した感光性組成物のアセトン溶液を調製した。

【0151】

【化5】



【0152】

絶縁体としては、親水化処理したPTFE多孔質シート(平均空孔径 $0.2\mu\text{m}$ 、膜厚 $40\mu\text{m}$)を用意し、前述の溶液をディップ法にて多孔質シートの全表面にコーティングした。さらに、室温で30min乾燥させて空孔内表面を感光性組成物層で被覆した。

【0153】

こうして感光性組成物層が形成された多孔質シートに対して、アルゴンイオンレーザーを光源とするレーザー描画装置を用いて、ライン幅 $20\mu\text{m}$ 、スペース $30\mu\text{m}$ のストライプパターンを光量 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ (波長 488nm)の条件で露光した。露光後、 110°C で30分加熱処理することにより、露光部に

カルボン酸が生成したパターン潜像を形成した。

【0154】

パターン潜像が形成された P T F E 多孔質シートを、実施例 1 と同様に処理して銅めっきして、複合部材を製造した。得られた複合部材には、ライン幅 $20\ \mu\text{m}$ 、スペース $30\ \mu\text{m}$ のマスク通りの C u 配線パターンが形成されており、これは配線シートとして用いることができる。

【0155】

(実施例 5)

感光性基としての α -ブトキシカルボニルメチル基と、架橋性基としてのメタクリロイル基とを、フェノール性水酸基の部分に導入することによって、 α -ブトキシカルボニルメチルオキシ基とメタクリロイルオキシ基を導入したクレゾールノボラック樹脂を感光性ポリマーとして用いた。この感光性ポリマーの重量平均分子量 M_w は 4 6 0 0、感光性基の導入率は 6 2 %、架橋性基の導入率は 1 5 % とした。このポリマーに対し、ラジカル発生型のトリアジン系酸発生剤である 2 - [2 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - メチルフェニル) エテニル] - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジンを、重量比 1 0 : 1 で混合した感光性組成物の 1 w t % アセトン溶液を調製した。

【0156】

絶縁体としては、親水化処理した P T F E 多孔質シート (平均空孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ 、膜厚 $40\ \mu\text{m}$) を用意し、前述の溶液をディップ法にて多孔質シートの全表面にコーティングした。さらに、室温で 3 0 m i n 乾燥させて空孔内表面を感光性組成物層で被覆した。

【0157】

こうして感光性組成物層が形成された多孔質シートに対して、アルゴンイオンレーザーを光源とするレーザー描画装置を用いて、ライン幅 $20\ \mu\text{m}$ 、スペース $30\ \mu\text{m}$ のストライプパターンを光量 $300\text{ mJ} / \text{cm}^2$ (波長 488 nm) の条件で露光した。露光後、 150°C で 3 0 分加熱処理を施すことにより、露光部にカルボン酸が生成したパターン潜像を形成した。

【0158】

パターン潜像が形成された P T F E 多孔質シートを、実施例 1 と同様に処理して銅めっきして、複合部材を製造した。得られた複合部材には、ライン幅 $20\ \mu\text{m}$ 、スペース $30\ \mu\text{m}$ のマスク通りの C u 配線パターンが形成されており、これは配線シートとして用いることができる。

【 0 1 5 9 】

(実施例 6)

感光性基としての α -ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル基と、架橋性基としてのアクリロイル基とが、フェノール性水酸基の部分に導入されたクレゾールノボラック樹脂を感光性ポリマーとして用いた。この感光性ポリマーにおける感光性基の導入率は 36%、架橋性基の導入率は 21% とした。この感光性ポリマーにラジカル発生剤としての B T T B を重量比 10 : 1 で混合した感光性組成物の 1 w t % アセトン溶液を調製した。

【 0 1 6 0 】

絶縁体としては、親水化処理したポリイミド多孔質シート（平均空孔径 $0.5\ \mu\text{m}$ 、膜厚 $20\ \mu\text{m}$ ）を用意した。ここでのポリイミド多孔質シートはポリアミド酸の 16 重量% N, N-ジメチルアセトアミド溶液をガラス板上に塗布し、直ちにメタノール中に浸漬してスピノーダル分解により多孔質化した後、溶媒を除去し、窒素中 350°C で加熱処理してイミド化することにより作製した。ポリアミド酸溶液は、等当量の 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と 2, 2'-ビス [4-(p-アミノフェノキシ)フェニル] プロパンとを N, N-ジメチルアセトアミド中で反応させて調製した。

【 0 1 6 1 】

こうして準備されたポリイミド多孔質シートの全表面に、前述の溶液をディップ法にてコーティングした。感光性組成物溶液を塗布したポリイミド多孔質シートを室温で 30 m i n 乾燥させて、空孔内表面を感光性組成物層で被覆した。

【 0 1 6 2 】

感光性組成物層が形成された多孔質シートに対して、平行露光器 C A N O N P L A 5 0 1 を用いて、ライン幅 $20\ \mu\text{m}$ 、スペース $30\ \mu\text{m}$ の配線パターンのマスクを介して光量 $1\ \text{J}/\text{cm}^2$ の条件で露光することにより、露光部にカルボ

ン酸が生成したパターン潜像を形成した。

【 0 1 6 3 】

パターン潜像が形成されたポリイミド多孔質シートを、実施例 1 と同様に処理して銅めっきして複合部材を製造した。得られた複合部材には、ライン幅 $20\ \mu\text{m}$ 、スペース $30\ \mu\text{m}$ のマスク通りの Cu 配線パターンが形成されており、これは配線シートとして用いることができる。

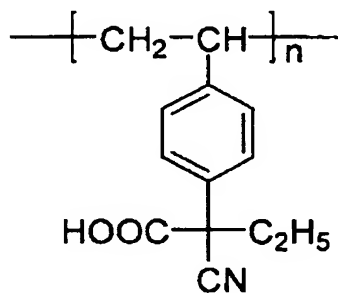
【 0 1 6 4 】

(実施例 7)

下式に示す脱炭酸性ポリマー 250 重量部、光酸発生剤としてのナフチルイミジルトリフルオロメタンスルホネート 5 重量部、シクロヘキシルアミン 2 重量部、実施例 4 で用いたのと同様な架橋性化合物 20 重量部およびジクミルパーオキサイド 1 重量部からなる感光性組成物のメトキシメチルプロピオネート溶液を調製した。

【 0 1 6 5 】

【化 6】



【 0 1 6 6 】

絶縁体としては、PTFE 多孔質フィルム（空孔径 $0.5\ \mu\text{m}$ 、膜厚 $20\ \mu\text{m}$ ）を用意し、前述の溶液をディップ法にてフィルム全表面に塗布した。その後、 100°C 、90 秒間加熱処理して乾燥して感光性組成物層を形成した。

【 0 1 6 7 】

こうして感光性組成物層が形成された多孔質シートに対して、平行露光器 CANON PLA501 を用いて、 $L/S = 50\ \mu\text{m}/100\ \mu\text{m}$ のマスクを介して露光した。次いで、 140°C で 15 分間加熱処理した。その後、実施例 1 と同

様に処理して銅めっきしたところ、 $L/S = 100\mu m / 50\mu m$ の導電部が内部に渡って形成された複合部材が得られた。

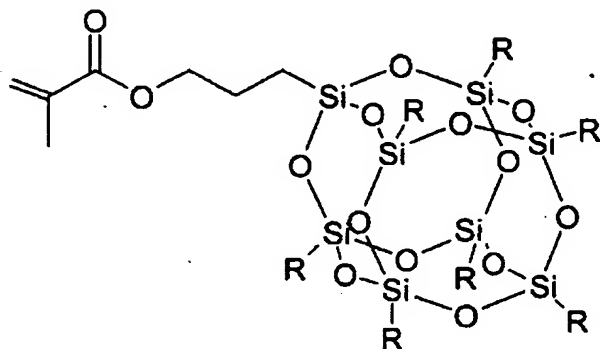
【0168】

(実施例8)

テトラヒドロピラニルメタクリレートと、下記化学式で示されるメタクリレート T_8 立方体モノマーとのコポリマーを、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を開始剤としてラジカル重合した。

【0169】

【化7】



【0170】

(上記化学式中、Rはシクロヘキシル基である。)

得られたコポリマーの重量平均分子量 $M_w = 120000$ 、テトラヒドロピラニル基の導入率は37%であった。得られたコポリマー20重量部と、光酸発生剤であるナフタリイミジルトリフルオロメタンスルホネート2重量部とを混合して感光性組成物溶液を調製した。

【0171】

絶縁体としては、親水化処理したPTFE多孔質シート(平均空孔径 $0.2\mu m$ 、膜厚 $20\mu m$)を用意し、前述の溶液をディップ法にて多孔質シートの全表面にコーティングした。さらに、室温で30min乾燥させて空孔内表面を感光性組成物層で被覆した。

【0172】

こうして感光性組成物層が形成された多孔質シートに対して、平行露光器CA

NON . PLA 5 0 1 を用いて、ライン幅 $20\ \mu\text{m}$ 、スペース $30\ \mu\text{m}$ の配線パターンのマスクを介して光量 $1\ \text{J}/\text{cm}^2$ の条件で露光した。露光後、 110°C で 30 分間の加熱処理を施すことにより、露光部にはカルボン酸が生成してパターン潜像が形成された。

【0173】

パターン潜像が形成された P T F E 多孔質シートを、実施例 1 と同様に処理して銅めっきして、複合部材を製造した。得られた複合部材には、ライン幅 $20\ \mu\text{m}$ 、スペース $30\ \mu\text{m}$ のマスク通りの C u 配線パターンが形成されており、これは配線シートとして用いることができる。

【0174】

(実施例 9)

テトラヒドロピラニルメタクリレートとノルボルネンとを、アゾビスイソブチロニトリル (A I B N) を開始剤としてラジカル重合した。得られたコポリマーの重量平均分子量 $M_w = 3200$ 、テトラヒドロピラニル基の導入率は 34 % であった。得られたコポリマー 20 重量部と、ラジカル発生型のトリアジン系酸発生剤である 2 - [2 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - メチルフェニル) エテニル] - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン 2 重量部、3 , 3' , 4 , 4' - テトラ - (t e r t - ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン (日本油脂製 : 商品名 B T T B) 1 重量部を混合して感光性組成物溶液を調製した。

【0175】

絶縁体としては、親水化処理した P T F E 多孔質シート (平均空孔径 $0.1\ \mu\text{m}$ 、膜厚 $20\ \mu\text{m}$) を用意し、前述の溶液をディップ法にて多孔質シートの全表面にコーティングした。さらに、室温で 30 m i n 乾燥させて空孔内表面を感光性組成物層で被覆した。

【0176】

こうして感光性組成物層が形成された多孔質シートに対して、平行露光器 C A N O N P L A 5 0 1 を用いて、ライン幅 $4\ \mu\text{m}$ 、ピッチ $30\ \mu\text{m}$ の配線パターンのマスクを介して光量 $1\ \text{J}/\text{cm}^2$ の条件で露光した。露光後、 110°C で 3

0 分間の加熱処理を施すことにより、露光部にはカルボン酸が生成してパターン潜像が形成された。

【0177】

パターン潜像が形成された P T F E 多孔質シートを、実施例 1 と同様に処理して銅めっきして、複合部材を製造した。得られた複合部材には、ライン幅 1 0 μ m、ピッチ 3 0 μ m のマスク通りの C u 配線パターンが形成されており、これは配線シートとして用いることができる。

【0178】

(比較例 1)

架橋性化合物を加えない以外は、前述の実施例 4 と同様の手法により感光性組成物を調製した。

【0179】

得られた感光性組成物を用いて、実施例 4 と同様にして銅めっきパターンの作製を試みた。その結果、銅めっきのパターンは形成されたものの、一部感光性組成物層の剥離に起因すると考えられる銅めっきパターンの欠損が確認された。

【0180】

(比較例 2)

架橋性基を有しない感光性基の導入率 6 2 % のクレゾールノボラック樹脂を感光性ポリマーとして用いた以外は、前述の実施例 5 と同様の手法により感光性組成物を調製した。

【0181】

得られた感光性組成物を用いて、実施例 5 と同様にして銅めっきパターンの作製を試みた。その結果、銅めっきのパターンは形成されたものの、一部感光性組成物層の剥離に起因すると考えられる銅めっきパターンの欠損が確認された。

【0182】

(比較例 3)

架橋性基を有しない感光性基の導入率 3 6 % のクレゾールノボラック樹脂を感光性ポリマーとして用いた以外は、前述の実施例 6 と同様の手法により感光性組成物を調製した。

【0183】

得られた感光性組成物を用いて、実施例6と同様にして銅めっきパターンの作製を試みた。その結果、銅めっきのパターンは形成されたものの、一部感光性組成物層の剥離に起因すると考えられる銅めっきパターンの欠損が確認された。

【0184】

(比較例4)

酸発生剤としてトリアジン系酸発生剤の代わりにナフタルイミジルトリフロオロメタンスルホネートを用い、BTTBを添加しない以外は、前述の実施例9と同様の手法により感光性組成物を調製した。

【0185】

得られた感光性組成物を用いて、実施例9と同様にして銅めっきパターンの作製を試みた。その結果、銅めっきのパターンは形成されたものの、一部感光性組成物層の剥離に起因すると考えられる銅めっきパターンの欠損が確認された。

【0186】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、絶縁体の基材に配線パターンが形成された複合部材の製造方法であって、感光層がめっき液に溶解して剥離することなく、微細な三次元配線パターンを低コストで形成可能な複合部材の製造方法が提供される。また本発明によれば、上述した方法に好適に用いられる感光性組成物および多孔質基材が提供される。

【0187】

本発明は、フレキシブル基板、多層配線基板、インターポザー、三次元配線などの微細な配線パターンや、アンテナ、コイル、センサー、マイクロマシン、各種のオプトエレクトロニクスデバイスなどの導電パターンや配線パターン等、多くの用途に好適に用いることができ、その工業的価値は絶大である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 絶縁体の基材に配線パターンが形成された複合部材の製造方法であって、感光層がめっき液に溶解して剥離することなく、微細な三次元配線パターンを低コストで形成可能な複合部材の製造方法を提供する方法を提供する。

【解決手段】 (1)エネルギー線照射によりイオン交換性基を生成又は消失する感光性化合物と、架橋性基を有する架橋性化合物とを含有する感光層を絶縁体形成する工程、(2)前記感光層をパターン露光し、露光部にイオン交換性基を生成あるいは消失させて、イオン交換性基のパターンを形成する工程、(3)少なくとも露光部の感光層の架橋性化合物を架橋する工程、(4)前記パターン露光により形成したイオン交換性基のパターンに金属イオン又は金属コロイドを吸着せしめる工程、及び(5)前記金属イオン又は金属コロイドを吸着せしめたイオン交換性基のパターンに無電解めっきを施して導電パターンを形成する工程を具備することを特徴とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 1990年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
氏 名 株式会社東芝
2. 変更年月日 2001年 7月 2日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号
氏 名 株式会社東芝